

Water-dispersible powder, useful for the production of conductive coatings, comprises polymer particles with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer

Publication number: DE10058118

Publication date: 2002-05-29

Inventor: KIRCHMEYER STEPHAN (DE); GEHRMANN
DIETRICH (DE); WESLING BERHARD (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- International: *C08G61/12; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12;
C08G61/00; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12; (IPC1-
7): H05K3/42; C08J3/16; C08G63/688; C08G63/78;
H01G9/04*

- European: C08G61/12D1F; C08L65/00; C09D5/24; H01B1/12H4

Application number: DE20001058118 20001122

Priority number(s): DE20001058118 20001122

Report a data error here

Abstract of DE10058118

A water-dispersible powder (I) comprises polymer particles (T) with repeating thiophene units and at least one other polyanionic polymer (P). An Independent claim is included for the production of the powder (P) by reaction of a dispersion or solution containing the polymer (T) and the polymer (P) with an organic precipitating agent in which the polymer (T) is insoluble, followed by separation and drying of the polymer.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 58 118 A 1**

⑥① Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/16
C 08 G 63/688
C 08 G 63/78
H 01 G 9/04
// H05K 3/42

②① Aktenzeichen: 100 58 118.8
②② Anmeldetag: 22. 11. 2000
④③ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 58 118 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Kirchmeyer, Stephan, Dipl.-Chem. Dr., 51375
Leverkusen, DE; Gehrman, Dietrich, Dipl.-Chem.
Dr., 51381 Leverkusen, DE; Weßling, Berhard,
Dipl.-Chem. Dr., 22941 Bargteheide, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 42 35 151 A1
EP 04 40 957 A2
Chem. Mater. (1999), 11(2), S. 262-268;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Redispergierbare Polymerpulver

⑤⑦ Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver,
ihre Herstellung und Verwendung durch Eincompoundie-
ren der Pulver in Formmassen, vorzugsweise aus Polycar-
bonat, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylnitril oder einem
Polyalkylen.

DE 100 58 118 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft redispergierbare Polymerpulver, ihre Herstellung und Verwendung.

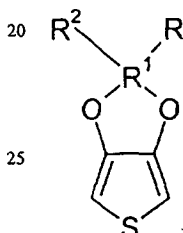
[0002] Organische, leitfähige Polymere haben in der Technik mehr und mehr Verbreitung gefunden. Einsatzgebiete sind z. B. die Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP-A-553 671), Antistatikausrüstung fotografischer Filme (EP-A-440 657) oder als Elektrode in Feststoffelektrolytkondensatoren (EP-A-340 512). Besondere Bedeutung haben Poly-3,4-alkylendioxythiophene erlangt, die sich durch hohe Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

[0003] In EP-A-440 657 werden wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophene beschrieben. Diese werden direkt in Gegenwart von Polyanionen in wässriger Phase synthetisiert. Die wässrigen Zubereitungen werden zur Herstellung leitfähiger bzw. antistatischer Beschichtungen eingesetzt.

[0004] Für viele Anwendungen besteht aber ein Bedarf an Polyalkylendioxythiophenen, die in Form von wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungen, Dispersionen, Pulvern oder Pasten verarbeitet werden können, z. B. zur Verkürzung der Trockenzeiten der Beschichtungen oder zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens.

[0005] Es wurde nun ein redispergierbares Pulver gefunden, enthaltend im Wesentlichen Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens einer mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymeren Verbindung.

[0006] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Pulver dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten erhalten werden durch Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel



in der

R¹ für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere -CH₂-CH₂- und R und R² gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH, O-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃H oder O-Alkyl mit 1-18 C-Atomen stehen.

[0007] Besonders bevorzugt ist Ethylendioxythiophen.

[0008] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Pulver dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäure enthaltende Verbindung Polystyrolsulfonsäure ist.

[0009] Ein bevorzugte Verfahren zum Herstellen von redispergierbaren Pulvern ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dispersion oder Lösung enthaltend Polymere mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindungen gefriergetrocknet.

[0010] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.

[0011] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion durch eine Düse zerstäubt wird.

[0012] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion gepulvert wird.

[0013] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Dispersionen oder Lösungen hergestellt gemäß europäischer Patentschrift EP-B-0 440 957, Seite 3, Zeile 15 bis Seite 4, Zeile 16 durch oxidative Polymerisation von Thiophenen mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff oder Luft in Gegenwart der Polystyrolsulfonsäure, bevorzugt in wässrigem Medium, bei Temperaturen von 0 bis 100°C. Durch die oxidative Polymerisation erhalten die Polythiophene positive Ladungen.

[0015] Zur Polymerisation werden die Thiophene, Polystyrolsulfonsäure und Oxidationsmittel in einem organischen Lösungsmittel oder - vorzugsweise - in Wasser gelöst und die Lösung solange bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

[0016] Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wird in die Thiophen, Polystyrolsulfonsäure und gegebenenfalls katalytische Mengen an Metallsalzen enthaltende Lösung solange Luft oder Sauerstoff eingeleitet, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

[0017] In Abhängigkeit von Ansatzgröße, Polymerisationstemperatur und Oxidationsmittel kann die Polymerisationszeit zwischen wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Im allgemeinen liegt die Zeit zwischen 30 Minuten und 10 Stunden. Die Stabilität der Dispersionen lässt sich durch während oder nach der Polymerisation zugefügte Dispergatoren wie Dodecylsulfonat verbessern.

[0018] Als Oxidationsmittel können die für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden; diese sind beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963) beschrieben. Bevorzugt sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z. B. Eisen-III-Salze wie FeCl₃, Fe(ClO₄)₃ und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren, ferner H₂O₂, K₂Cr₂O₇, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate, Kaliumpermanganat und Kupfersalze, wie Kupfertetrafluorborat. Außerdem wurde gefunden, dass sich Luft und Sauerstoff, gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen Metallionen,

wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Molybdän- und Vanadiumionen, mit Vorteil als Oxidationsmittel verwenden lassen.

[0019] Die Verwendung der Persulfate und der Eisen-III-Salze organischer Säuren und der organische Reste aufweisenden anorganischen Säuren hat den großen anwendungstechnischen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken.

[0020] Als Eisen-III-Salze organischer Säuren aufweisender anorganischer Säuren seien beispielsweise die Eisen-III-Salze der Schwefelsäurehalbesten von C₁-C₂₀-Alkanolen, z. B. das Fe-III-Salz des Laurylsulfates genannt. 5

[0021] Als Eisen-III-Salze organischer Säuren seien beispielsweise genannt; die Fe-III-Salze von C₁-C₂₀-Alkylsulfonsäuren, wie der Methan- und der Dodecansulfonsäure; aliphatischen C₁-C₂₀-Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbon-säure; aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure und der Perfluorooctansäure; aliphatischen Dicarbonsäuren, wie der Oxalsäure und vor allem von aromatischen, gegebenenfalls durch C₁-C₂₀-Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und der Dodecylbenzolsulfonsäure. 10

[0022] Es können auch Gemische dieser vorgenannten Fe-III-Salze organischer Säuren eingesetzt werden.

[0023] Für die oxidative Polymerisation der Thiophene werden theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt (siehe z. B. J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988)).

[0024] Praktisch wird das Oxidationsmittel jedoch in einem gewissen Überschuss, z. B. einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen angewendet. 15

[0025] Bei der oxidativen Polymerisation wird die erfindungsgemäß zu verwendende Polystyrolsulfonsäure in einer solchen Menge eingesetzt, dass auf 1 Mol Thiophen 0,25 bis 10, vorzugsweise 0,8 bis 8, Säuregruppen der Polystyrolsulfonsäure entfallen.

[0026] Für die oxidative Polymerisation werden die Thiophene und die Polystyrolsulfonsäure in einer solchen Menge Lösungsmittel gelöst, so dass stabile Polythiophen-Dispersionen erhalten werden, deren Feststoffgehalt zwischen 0,5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, beträgt. 20

[0027] Die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindung ist vorzugsweise eine Polystyrolsulfonsäure oder ein Salz davon mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 1000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 500 000, die Polystyrolsulfonsäure ist im Handel erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141ff). 25

[0028] Die erfindungsgemäßen Pulver können bei Bedarf in einem Lösungs- bzw. Dispergiermedium wieder dispergiert oder gelöst, beispielsweise in Wasser.

[0029] Die nach der Redispersierung vorliegenden Zubereitungen können unmittelbar zur Antistatikausrüstung der Kunststoff-Formteile verwendet, d. h. unmittelbar auf diese Formteile nach bekannten Verfahren, z. B. durch Tränken, Besprühen, Tiefdruck Rakeln, Streichen usw. aufgebracht werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, liegt unmittelbar die von dem Polythiophen auf dem behandelten Formteil gebildete, von der Luftfeuchtigkeit unabhängige antistatische Schicht vor. 30

[0030] Die Pulver lassen sich weiterhin zu Pasten verarbeiten, die beispielsweise auf Oberflächen zur Erzielung antistatischer Ausrüstungen aufgetragen werden.

[0031] Die Gefriertrocknung der Dispersionen oder Lösungen kann nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden, insbesondere gemäß "Trocknungstechnik", Zweiter Band, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1978, S. 523-525: Gefriertrocknungstunnel, Etagenschwingbodentrockner oder in "Trocknungstechnik", Dritter Band, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Tokyo 1989: S. 189-190: Kratzkühler, Einfrierband, Tellertrockner oder in "Handbook of Industrial Drying", second edition revised and extended, Vol. 1. Ed. By Arun S. Mujumdar, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995, S. 323-326, Tunnel Freeze Dryers, Vacuum-spray freeze dryer, beschrieben sind. 35 40

[0032] In einer Ausführungsform wird das Bulk-Gefriertrocknungsverfahren verwendet, indem man Lösung in Vials abfüllt und in dieser Form auf einer gekühlten Platte einfriert und anschließend im Vakuum trocknet. Dabei wird das gefrorene Lösungsmittel (hier Wasser) durch Sublimation direkt aus dem gefrorenen Zustand in die Dampfphase überführt und die Lösung auf diese Weise vom Wasser befreit. Die Sublimation findet vorzugsweise bei Produkttemperaturen zwischen -5°C und -50°C statt. 45

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Sprühgefriertrocknungsverfahren verwendet, indem durch Zertropfen der Lösung in Flüssigstickstoff oder in verdampfenden Stickstoff ein schockgefrorenes Mikrogranulat erzeugt und dieses Granulat auf einer beheizten Platte im Vakuum gefriergetrocknet. Durch das sehr schnelle Einfrieren der Tropfen entsteht eine andere Eiskristallstruktur als beim Bulkverfahren (langsam Einfrieren). Die Kristallstruktur des gefrorenen Produkts beeinflusst das Trocknungsverhalten und häufig auch die Produkteigenschaften. 50

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung oder Dispersion auf eine gekühlte Walze aufgetragen, beispielsweise dadurch, dass die Walze in die Lösung bzw. Dispersion eintaucht. Die Lösung bzw. Dispersion gefriert zum Teil an der Walze und wird während der Rotation der Walze von der Walze in Form von sogenannten Schuppen entfernt. Diese Schuppen werden mit einem geeigneten Fördermedium, beispielsweise einem Förderband, in gefrorenem Zustand in einen Gefriertrocknungsraum eingebracht. In diesen wird in einer bevorzugten Ausführungsform in einer ersten Zone das anhaftende Lösungsmittel bzw. Dispergiermedium (im allgemeinen Wasser) durch Sublimation entfernt, in einer anschließenden Zone kann adsorptiv gebundenes Dispergier- bzw. Lösungsmittel durch Erhöhung der Temperatur entfernt werden. Das abgetriebene Lösungs- bzw. Dispergiermittel wird zweckmäßigerweise in einer speziellen Zone ausgefroren, die zwischen Gefriertrocknungsraum und der Pumpe liegt, die in dem Gefriertrocknungsraum das notwendige Vakuum erzeugt. 55 60

[0035] In der ersten Zone im Gefriertrocknungsraum wird zweckmäßigerweise ein Luftdruck < 0,1 mbar eingestellt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Temperatur tiefer als -10°C ist. In dem Nachtrocknungsabschnitt kann der gleiche oder ein geringerer Druck eingestellt werden, während die Temperatur gegebenenfalls höher sein kann und in einer bevorzugten Ausführungsform bis 20°C betragen kann. 65

Beispiele

[0036] Gemäß Beispiel 2 der EP-B-0 440 957 wird eine Dispersion mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten hergestellt und gemäß den nachstehenden Beispielen gefriergetrocknet.

Beispiel 1

[0037] Nach dem Bulk-Gefrier Trocknungsverfahren wird die Dispersion in Glaskolben eingefüllt und auf einer gekühlten Stahlplatte bei -50°C eingefroren bei einer Kühlrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Haupttrocknung erfolgt bei einem Druck von 0,05 mbar und einer Temperatur von -20°C , die Nachtrocknung bei 0,03 mbar und $+10^{\circ}\text{C}$.

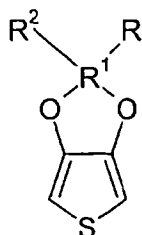
[0038] Man erhält ein voluminöses Pulver, welches in Wasser redispersierbar ist.

Beispiel 2

[0039] Die Dispersion wird in Flüssigstickstoff eingetropft. Die schockgeforenen Granulate werden auf Schälchen in einen Gefrier Trockner eingetragen. Die Trocknung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1. Wiederum wird ein redispersierbares Pulver erhalten.

Patentansprüche

1. Redispersierbares Pulver enthaltend im Wesentlichen Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens einer mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymeren Verbindung.
2. Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten erhalten werden durch Polymerisation von Thiophenen der allgemeinen Formel



in der

R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ oder O-Alkyl mit 1–18 C-Atomen stehen.

3. Pulver nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäure enthaltende Verbindung Polystyrolsulfonsäure ist.

4. Verfahren zum Herstellen von redispersierbaren Pulvern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Dispersion oder Lösung enthaltend Polymere mit wiederkehrenden Thiopheneinheiten und mindestens eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende polymere Verbindungen gefriergetrocknet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion oder Lösung in eine Tropfenform überführt, eingefroren und dann gefriergetrocknet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion durch eine Düse zerstäubt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion geprüllt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion eingefroren, mechanisch zerteilt und dann gefriergetrocknet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion auf eine gekühlte Walze (Schuppenwalze) aufgetragen wird.

10. Verwendung der Pulver gemäß Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Beschichtungen.

11. Verwendung der Pulver gemäß Anspruch 1 zur Herstellung leitfähiger Formmassen.

12. Verwendung der Pulver nach Anspruch 11 durch Eincompoundieren der Pulver in Formmassen, vorzugsweise aus Polycarbonat, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylnitril oder einem Polyalkylen.